



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02050967 A**(43) Date of publication of application: **20.02.90**

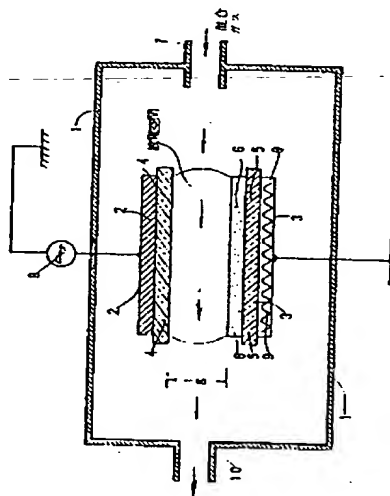
(51) Int. Cl

C23C 16/50**C23C 16/24****C23C 16/30****C23C 16/34**(21) Application number: **63199647**(22) Date of filing: **10.08.88**(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**(72) Inventor: **TOMIKAWA TADASHI
FUJITA NOBUHIKO**(54) **FORMATION OF THIN FILM AND DEVICE THEREFOR**

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a thin film contg. Si at a high rate and a low cost by sticking a high resistor on the opposed surfaces of counter electrodes, supplying an SiH_4 -He gaseous mixture having a specified composition, and generating a glow discharge at a pressure close to atmospheric pressure.

CONSTITUTION: An isolated electrode 2 and a grounded electrode 3 are arranged in opposition to each other in a film forming chamber 1, the high resistors 4 and 5 each having $10^{11}\Omega\text{cm}$ resistivity are stuck on the opposed surfaces, and a sample substrate 6 is set on the one resistor. A gaseous mixture contg. 90vol.% He and at least SiH_4 as the film forming gas and wherein the volume ratio of SiH_4/He is controlled to 10^{-4} - 10^{-2} is introduced into the chamber 1 from a nozzle 7. The gaseous mixture is supplied between the counter electrodes so that the Q/S is controlled to $1\text{-}10^2\text{sec}^{-1}$ (where Q is a gas flow rate, and S is the volume of a discharge space). Under such conditions and at a pressure close to atmospheric pressure, a high-frequency voltage is impressed between the electrodes 2 and 3 from a power source 8, and a glow discharge is generated between the resistors 4 and 5. By this method, a thin film contg. Si such as a-Si is formed on the sample substrate 6 held at a specified temp. by a heater 9.



*P. 7 13.56 MHz
SiH₄/He
no recognisance
pressure*

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2700177号

(45)発行日 平成10年(1998) 1月19日

(24)登録日 平成 9 年(1997)10月 3 日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	16/50		C 2 3 C	16/50
	16/24			16/24
	16/42			16/42
H 0 1 L	21/205		H 0 1 L	21/205
	21/31			21/31
				C
				請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願昭63-199647

(22)出願日 昭和63年(1988) 8月10日

(65)公開番号 特開平2-50967

(43)公開日 平成 2 年(1990) 2 月20日

(73)特許権者 999999999
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(73)特許権者 999999999
岡崎 幸子
東京都杉並区高井戸東2丁目20番11号

(73)特許権者 999999999
小駒 益弘
埼玉県和光市下新倉843-15

(72)発明者 岡崎 幸子
東京都杉並区高井戸東2丁目20番11号

(72)発明者 小駒 益弘
埼玉県和光市下新倉843-15

(74)代理人 弁理士 川瀬 茂樹

審査官 吉水 純子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 薄膜形成方法及装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】互いに対向した電極2、3の対向面に抵抗率が $10^{11}\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗体4、5を貼り付け、いずれかの高抵抗体の上に試料基板6を設置し、90%以上の体積のHeと膜形成用ガスとして少なくとも SiH_4 を含み SiH_4/He の体積比率が $10^{-4}\sim 10^{-2}$ である混合ガスを、ガス流量 Q を放電空間の体積 S で割った値 Q/S が $1\sim 10^2\text{sec}^{-1}$ になるように対向電極間に供給し、電極2、3の間には高周波電圧を与え、大気圧近傍の圧力で、高抵抗体4、5の間にグロー放電を起こさせ、試料基板6の上にSiを含む薄膜を形成する事の特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】互いに対向する電極2、3と、電極2、3の対向面に貼り付けられた抵抗率が $10^{11}\Omega\text{cm}$ 以上の高抵抗体4、5と、電極2、3の間に高周波電圧を与える高周波電源8と、電極2、3、高抵抗体4、5を囲みほぼ

大気圧近傍の圧力に保たれる成膜室1と、対向電極2、3の間に SiH_4 とHeを含む混合ガスを供給するため成膜室1壁面に設けられたノズル7とガス排出口10と、試料基板6を加熱するためのヒータ9とよりなり、90%以上の体積のHeと、膜形成用ガスとして少なくとも SiH_4 を含み SiH_4/He の体積比率が $10^{-4}\sim 10^{-2}$ であるガスを対向電極間に供給し、電極間にグロー放電を起こさせ、いずれかの電極の高抵抗体の上に設置されヒータ9によって加熱された試料基板6の上に、Siを含む薄膜を形成するようにした事の特徴とする薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

(ア) 技術分野

この発明は、大気圧近傍の圧力でプラズマCVD法により、アモルファスシリコン(a-Si:amorphous silicon)や窒化けい素(SiN)などのSiを含む薄膜を形成す

る方法に関する。

通常膜中に数at%～数十at%（アトミックパーセント）のHを含んだアモルファスシリコンa-Si膜は、低コスト太陽電池の材料として有望視されている。このほかにイメージセンサ、光センサ、薄膜トランジスタ、複写機の感光材料などの用途もある。単結晶Siよりも、安価で、大面積のものが得やすいという利点がある。

又、SiNは半導体デバイスのパッシベーション膜として重要である。

薄膜形成法として、熱CVD法がよく用いられる。これは基板を加熱しなければならないので、耐熱性のある材料にしか用いることができない。

そこで、プラズマCVD法が開発され、使用されている。これは、熱CVD法よりも低温で薄膜を形成することができる。

励起エネルギーが、熱ではなく、プラズマ中のエレクトロン、イオンの運動エネルギー、中性のラディカル、化学エネルギーの形で与えられる。このため、基板の温度を、熱CVDより低く出来るのである。

このため、プラズマCVD法は、耐熱性の乏しい低コストガラス基板、高分子フィルムなどの上に薄膜を形成する事ができる。

アモルファスシリコンa-Siは、Spearによりグロー放電による膜形成方法が発明されたので、安定したものが作られるようになった。

W.E.Spear, P.G.Lecomber: Solid Commun., 17, p1193 (1975)

これは、平行平板型の電極に、100kHz～13.56MHzの交流電圧を印加し、0.1～2Torrの低圧でSiH₄/H₂、SiH₄-SiF₄/H₂などの混合ガス中で、グロー放電を起こさせるものである。

もちろん、ドーパントを入れることもある。これはPH₃/H₂、B₂H₆/H₂などのガスを混ぜることによって行う。

(イ) 従来技術

Spearの発明以来、a-Siの製造装置は、改良を重ねているが、基本的には、低圧でグロー放電を行うものであり、キャリアガスとしては、H₂が用いられてきた。

0.1～10Torr程度の低圧でなければ、グロー放電が起こらない。それで、このような圧力が選ばれる。従って、容器は真空チャンバであって、真空排気装置が設置されていなければならないかった。

半導体ウエハなどが基板であれば、寸法も小さくて、真空容器もあまり小さくなくてよい。

しかし、a-Siの場合、太陽電池の光電変換材料として使われることが多い。この場合、大面積の薄膜が一挙に形成できる、という事が、コスト面から強く要求される。

ところが、プラズマCVD法はグロー放電を維持してプラズマを安定に保つことが必要であるが、このグロー放電は、真空中（0.1～10Torr程度）でしか安定に維持で

きない。真空中でしか成膜できないのであるから、大面積のものを作ろうとすると、真空容器の全体を大きくしなければならない。

真空排気装置も大出力のものが必要になる。

そうすると、設備が著しく高価なものになってしまう。

(ウ) 大気圧下プラズマCVD法

a-Si膜は安価であることが特徴の一つなのであるから、設備費が高くなれば何にも成らない。

ところが、最近になって、大気圧下で、プラズマCVD法を可能とするような発明がなされた。

特開昭63-50478号（S63.3.3公開）である。

これは炭素Cの薄膜を作るものである。例えばCH₄、CF₄を原料ガスとするが、これに90%以上のHeガスを加える。

Heガスが大量にあるので、大気圧下であってもグロー放電を維持できる、というのである。大気圧下であるから真空チャンバ、真空排気装置が不要である。薄膜形成のコストを著しく削減できる。

大発明であると思う。

Heガスを使ったから、グロー放電が大気圧下でも起こり、安定に持続する、という事がこの方法の重要なポイントである。

何故Heかという事について、発明者は次のように説明している。

(a) Heは放電により励起されやすい。

(b) Heは多くの準安定状態を有し、励起状態の活性粒子を多く作ることができる。

(c) Heの活性粒子が、炭化水素やハロゲン化水素を解離する。

(d) He中ではイオンが拡散しやすい。このため放電が拡がりやすい。

HeとCH₄の配合比が、当然極めて重要になる。

明細書の記述によると、92:8になると、グロー放電の拡がり狭くなり、90:10になるとコロナ放電になり、89.5:10.5になると火花放電になるとある。

第2図に、特開昭63-50478号に示された装置を示す。

縦長の反応容器11の中に上方から円筒12が垂下されている。

円筒12の下方の電極14がある。RF発振器16から、円筒12を貫く金属棒を介して電極14にRF電圧が与えられる。

容器の下方には、支持基板（導体）17、絶縁体18、試料基板19が設けられる。また環状の外部電極20がある。

HeとCH₄の混合ガス（HeとCH₄とCF₄の場合もある）は、円筒12上端のガス入口21から送給される。このガスは内筒の中を流下し、電極14の側方を通り過ぎて、資料基板19に当たり、一部が反応し薄膜となり、残りは、側方のガス出口22から排出される。

電極14と支持基板（資料極）17の間にグロー放電が生

ずる。

又この明細書によると、この発明は、「窒化けい素膜、アモルファスシリコン、炭化けい素膜などその他の薄膜の形成にも同様に適用する事ができる。」

とある。

(エ) 発明が解決しようとする問題点

特開昭63-50478号の発明は、クレームによると、「約200Torrから2気圧の範囲内の圧力下で、約90%以上の希ガスと膜成分を含む気体との混合ガスをグロー放電によりプラズマ状となし、基板上に薄膜として形成することを特徴とする薄膜形成法」ということである。

本発明者は、この開示によりa-Siを作ろうと試みた。

a-Siを作るため、SiH₄ガスとHeガスの混合気体を用いた。圧力は大気圧である。

(i) Heガスが90%であれば良いということなのでSiH₄:He=10:90(体積比)とした。これで試みると、アーク放電が起こり、グロー放電が起こらなかった。

(ii) SiH₄/Heの比率をさらに下げると、電極間に安定なグロー放電を生じさせる事ができた。

(iii) ところが、SiH₄ガスは極めて分解しやすい。このためプラズマの領域の中に入らず、外周部でSiH₄が分解してしまう。プラズマ領域の外周部に、粒径が0.05~0.5μm程度の微粉末からなるダストが堆積されるのみであった。

試料基板の上にa-Siの薄膜を作る事ができなかった。つまり、これらのことから、特開昭63-50478号の発明は、CH₄/Heに使えとしても、SiH₄/Heによるa-Si膜の形成には、そのままでは使えないという事が分かる。

(オ) 目的

大気圧下でSiH₄を用い、a-Si、SiNなどのSiを含んだ膜をプラズマCVD法によって形成する方法を提供することが本発明の目的である。

(カ) 本発明の方法

ガスがSiH₄/Heである場合、Heが90%では、グロー放電が起こらない。本発明者の実験によれば、SiH₄の比率が10%(0.1)よりさらに小さく、SiH₄/Heの比率で言うと10⁻⁴~10⁻²でなければならない事が分かった。

単位時間内に電極間に送り込まれるガス流量をQとし、放電空間の体積をSとすると、

$$1 / \text{sec} \leq \frac{Q}{S} \leq 10^2 / \text{sec} \quad (1)$$

となるようにしている。

さらに、放電が対向電極の間で均一に起こるために、両方の電極の上に高抵抗体を置く。この抵抗体の抵抗率rは10¹¹Ωcm以上とする。

$$r \geq 10^{11} \Omega \text{cm} \quad (2)$$

このように本発明には、3つの特徴がある。

(1) ガス混合比

$$10^{-4} \leq \frac{\text{SiH}_4}{\text{He}} \leq 10^{-2}$$

(2) 対向電極間に供給されるガス流量Qは

$$1 / \text{sec} \leq \frac{Q}{S} \leq 10^2 / \text{sec}$$

(3) 電極板には高抵抗体を付ける。

第1図によって本発明の薄膜形成装置を説明する。

成膜室1の中には、互いに対向する電極2、3が設けられる。一方が接地されている。これを接地電極3と呼ぶ。

他方を非接地電極2と違って区別することにする。

いずれの電極にも、少なくとも対向する電極面と同じ大きさ以上の大きさの高抵抗体4、5が貼り付けられている。

高抵抗体4、5を入れるのは、グロー放電が局所的に起こるのではなく、電極板全体で広く起こるようにする為である。

接地電極3の高抵抗体5の上に試料基板6を置く。

非接地電極2には高周波電源8を接続する。これは、

例えば13.56MHzのRF発振器と増幅器とを用いることができる。

対向電極の中間の空間に、ガスが供給されるように、電極2、3の側方にノズル7と、ガス排出口10とが設けられる。

SiH₄/Heガスは、ノズル7から成膜室1の内部に吹き込まれる。

放電空間の体積Sに対し、SiH₄/He混合ガスの流量QはQ/Sが1sec⁻¹~10²sec⁻¹となるようにする。

(キ) 作用

ノズル7より、SiH₄/Heの混合ガスを引き込む。電極2に高周波電圧をかける。

圧力は大気圧又はその近傍の圧力である。

電極間にグロー放電が生ずる。Heの割合が90%以上と

大きいので、大気圧であってもグロー放電が発生し、安定に維持される。

混合ガスはグロー放電によって励起されて、プラズマとなる。

試料基板6はヒータ9によって、予め加熱されている。基板6の上に、Siのアモルファス薄膜が形成されてゆく。

SiH₄の他に、アンモニアNH₃や窒素N₂を加えた場合は、SiNの薄膜を作る事ができる。

また、メタンCH₄、エチレンC₂H₄、アセチレンC₂H₂などの炭素を含んだガスを加えた場合は、SiCの薄膜を、笑気ガスN₂Oや酸素O₂を加えた場合はSiOの薄膜を、ゲルマニウムGeH₄を加えた場合はSiGeの薄膜を作る事ができる。さらに膜中に含まれるH量を変化させるために水素H₂を加えても良い。また、ドーピングを行うにはSiH₄、CH₄などの成膜用ガスに対し数%以下の体積比率でPH₃やB₂H₆を加えれば良い。

ここで、NH₃、N₂、CH₄、H₂、PH₃、B₂H₆をSiH₄に加える場合には、全ガス供給量の90%以上がHeであればアーク放電に移行する事なく、安定なグロー放電を維持することができる。しかし、C₂H₄、C₂H₂、N₂O、O₂、GeH₄を加えた場合、Heに対する比率が10⁻²を越えるとアーク放電に移行するため、安定なグロー放電を維持する薄膜を形成するためには、C₂H₄/He、C₂H₂/He、N₂O/He、O₂/He、GeH₄/Heの比率は10⁻²以下が望ましい。

高抵抗体を電極間に介在させるのは、グロー放電の起こる範囲を拡げ、放電の強さを均一にするためである。この高抵抗体の大きさは、電極材と同じ大きさ以上であれば良い。投入するRFパワー、ガスの種類等に依存するが、電極材より外側に5mm以上大きい事が好ましい。

未反応のガスや、反応生成物などは、Heとともにガス排出口10から排除される。

ガスが対向電極間に供給され、Q/Sが1~10²/secであるので、SiH₄ガスは電極の中央に到達できる。つまり、試料基板が広くても均一にSiのアモルファス薄膜が生じる。

もしも、ガス流量Qが不足すると、SiH₄ガスがグロー放電領域の外縁で重合反応を起こし、微細なダストとなる。それで、ガス流量Qは、放電空間の体積Sを少なくとも1秒で置き換わるような量としなければならない。

反対にガス流量Qが多すぎると、ガスが無駄に消費されるということだけでなく、成膜速度が低下する。

このようなわけで、Q/Sが1~10²/secとなるのである。

次に、SiH₄/Heの比率について述べる。

SiH₄をHeによって希釈しているので、放電維持電圧が低い。Heが100%であれば、大気圧下でグロー放電を維持できる。SiH₄の混合量が少ないので、大気圧下でもグロー放電が可能となるのである。

Heの作用により、アーク放電に移行するのを防ぐ事が

できる。

同じ圧力であっても、He中ではガス分子の平均自由行程が長い。このため、プラズマが拡がりやすい。

もしも、SiH₄/Heの比率が10⁻²を越えると、グロー放電が維持できない。アーク放電に移行する。反対に、SiH₄/Heの比率が10⁻⁴より小さくなると、成膜速度が低下するので望ましくない。

高抵抗体4、5を電極2、3に取り付けるので、直流電流は流れない。交流だけとなる。また、面積当りの電流密度が限られるので、プラズマが一様に拡がりやすくなる。

膜厚分布を均一にするためには、試料基板6と非接地電極2の高抵抗体4との間隙gを狭くした方が良い。

gが狭いほど、グロー放電が電極面内で均一に起こる。

gの値は、10mm以下であるのが望ましい。

しかし、近付けすぎると、高抵抗体4と試料基板6の距離の均一な設定が難しくなる。僅かな傾きや凹凸が問題になるからである。

実用的には、gの値が0.1mm以上とするのが良い。

さらに、局所的なプラズマ加熱による高抵抗体4、5の熱損傷を防止するために、高抵抗体4、5は、SiO₂などの熱膨張係数の小さいものが望ましい。

非接地電極2の近傍に、SiH₄ガスの分解によるダストが付着することがある。このようなダストが試料基板6に付くと、ピンホール発生原因になる。デバイス特性、薄膜特性のバラツキの原因となる。

これを防ぐためには、非接地電極2に、加熱手段又は冷却手段(図示せず)を設けるのが良い。そうすれば、非接地電極の近傍でSiH₄の分解反応が起こらず、ダストの付着を防ぐことができる。

基板温度について述べる。

プラズマCVDの特長のひとつは低温で処理できるということである。しかし、それでも、加熱する必要はある。

試料基板の温度が低すぎると、表面の粗いガサガサの膜となる。電氣的にも、物理的、化学的にも劣悪なもので使いものにならない。

温度が高すぎると、Siの中にHが取り込まれず欠陥密度が増加する。アモルファスSiの特性が安定するのは適当な量のHが含まれているからである。

こういう訳で、基板温度T_gは

$$150^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 400^{\circ}\text{C}$$

が良い。試料基板は、ガラスのような絶縁体であっても良いし、ステンレス板のような金属であっても良い。

圧力Pは大気圧P₀またはその近傍であっても良い。

真空中に引かなくて良いというのが、本発明の最大の利点である。

圧力Pを、大気圧P₀よりわずかに高くすると外部から成膜室1への不純物ガスの混入を防ぐことができる。

高周波電源の周波数は、100kHz～13.56MHzであってよい。高抵抗体4、5の厚みや、電極間の間隙 g により周波数、パワーの最適値を決めることができる。

ただし、放電の安定性という事からいえば、1kHz以下では、グロー放電が不安定になる。それ故、1kHz以下にしてはならない。

また、高周波電源のパワーは、 $10^{-2}\text{W}/\text{cm}^2 \sim 10^2\text{W}/\text{cm}^2$ とする。 $10^2\text{W}/\text{cm}^2$ より大きくなると、高抵抗体4、5がイオンによってスパッタされる。このため、不純物が薄膜に混入する。

$10^{-2}\text{W}/\text{cm}^2$ よりパワーが低いと、実質的な成膜速度が得られない。電極は平行平板について説明したが、その形状は平行平板に限定されるものではなく、円形平板、メッシュなどいかなる形状であってもかまわない。また、同心円上に配置した円筒電極でもよい。また、設置電極3は必ずしも必要でない。

(ク) 実施例 I (SiH_4/He 比率と Q/S)

混合ガス比率と、ガス流量とを変え、第1図の装置によって、 $a-\text{Si}$ 薄膜を作った。

さらに、 SiH_4 はグロー放電の中まで入りにくいので、特開昭63-50478号のように上から下への流れとせず、平行流とし、しかもかなりの流量を与える。こうして、電極間の中央近傍まで SiH_4 ガスが流れ込むようにした。

基板温度 T_s	250℃
圧力 P	大気圧
RFパワー	30W
RF周波数	13.56MHz
電極面積	40mm×40mm
高抵抗体間距離	5mm
高抵抗体	石英ガラス
抵抗率	$r > 10^{17}\Omega\text{cm}$

以上の条件は共通である。

SiH_4/He の比率は、 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} の5種類とした。

放電空間体積 S で供給ガス流量 Q を割った値 Q/S は 10^{-1} 、 10^0 、 10^1 、 10^2 、 $10^3/\text{sec}$ の5種類とした。

こうして、試料基板の中央部の成膜速度 v を測定した。この結果を第1表に示す。単位は $\text{\AA}/\text{sec}$ である。

第1表 SiH_4/He 比比率 Q/S と基板中央成膜速度

$v - (\text{\AA} / \text{sec})$

		SiH_4/He 比率				
		10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Q/S sec^{-1}	10^{-1}	0	0	0	0	
	10^0	0.09	1.7	2.8	3.1	
	10^1	0.12	12.2	27.7	30.8	
	10^2	0.09	2.1	2.9	3.0	
	10^3	0.06	0.08	0.11	0.15	

(Q はガス流量 cc/sec ， S は放電体積 cc)

この表で、斜線を施した部分(SiH_4/He の比率が 10^{-1})はRFパワー30Wでは放電が起らなかったということである。RFパワーを増加させると放電を起こすことはできたが、アーク放電であった。

Q/S が 10^{-1} の時、 $v=0$ であるが、これは、原料ガス SiH_4 がプラズマの中へ入ってゆかず、周辺でダストを作っているからである。

この結果から SiH_4/He の比率は $10^{-4} \sim 10^{-2}$ の範囲が良

好であるということが分かる。

Q/S に関しては、 $10^0 \sim 10^2/\text{sec}$ が良好であるということができる。

(ケ) 実施例 II (放電状態と SiH_4/He 比率)

第1表の値は、基板中央の成膜速度である。中央部だけで成膜が速くても、周辺まで均一に成膜されないとしたら何にもならない。

均一に成膜されるためには、グロー放電が均一であ

る、ということが必要である。

そこで、 SiH_4/He の比率を変えて、グロー放電状態を調べた。

実施例Iと同じ条件である。

Q/S に関しては、第1表から、 $10^1/\text{sec}$ が最良であることがわかっている。

そこで、 $Q/S=10^1/\text{sec}$ として、 SiH_4/He の比率を 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} とした。

グロー放電によるプラズマ状態を第3図に示す。

10^{-1} であると、アーク放電であった。これは、 $\text{He}:\text{SiH}_4=91:9$ ということである。つまり、 He が90%では足りないのである。

混合ガス比率が 10^{-2} になると、グロー放電が起こるがプラズマ領域は電極の中間で狭くなる。

10^{-3} になると、グロー放電は力強くなり、電極の端部とプラズマ領域の拡がりほぼ同一になる。

10^{-4} 、 10^{-5} になると、プラズマ領域が、電極の中間で外方に凸出して形状となる。

(コ) 実施例III (抵抗率と放電状態)

本発明では、高抵抗体を電極の上に付けている接地側電極の高抵抗体を除き、試料基板に、抵抗率の異なるものを用い、グロー放電の状態を調べた。

試料基板としたものは

石英ガラス $r > 10^{17}\Omega\text{cm}$

ソーダガラス $r \sim 10^{11}\Omega\text{cm}$

結晶シリコン $r < 10^4\Omega\text{cm}$

結晶シリコンの場合、放電が均一にならない。中央部に近傍に集中してしまっている。これは、結晶シリコンが電流を通しやすいからである。直流抵抗が最も小さくなるような経路に沿って、放電が集中するのである。

この結果から、電極の上に高抵抗体を入れることは、放電を拡げるために有効である、ということが分かる。

(サ) 実施例IV (放電状態と他の種類のガス/He比率)

SiN 、 SiC などの膜を作製する場合に加える NH_3 、 CH_4 などのガスについても、 He に対する比率を変化させてグロー放電の状態を調べた。実施例Iと同じ条件で、 SiH_4 ガスの代わりに他の種類のガスを用いた。また、 Q/S は、 $10^1/\text{sec}$ とした。結果を第2表に示す。

第2表 He に対する比率と
グロー放電の状態
($Q/S=10^1/\text{sec}$)

ガス種	他の種類のガス/He比率			
	10^{-5}	10^{-2}	10^{-1}	$>10^{-1}$
NH_3	○	○	○	×
N_2	○	○	○	×
CH_4	○	○	○	×
C_2H_4	○	○	×	×
C_2H_2	○	○	×	×
N_2O	○	○	×	×
O_2	○	○	×	×
GeH_4	○	○	○	×
H_2	○	○	○	×
PH_3	○	○	○	×
B_2H_6	○	○	○	×

○：グロー放電

×：放電せず、RFパワー増加によりアーク放電

この表で×印はアーク放電に移向してしまうことを示している。 C_2H_4 、 C_2H_2 、 N_2O 、 O_2 、 GeH_4 以外のガスを加える場合は、 He を90%以上とすることで安定な放電を得る事ができるが、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 GeH_4 を加える場合は、これらのガスの He に対する比率は 10^{-2} 以下にすることが望ましい事がわかる。

続いて実施例Iと同じ条件で、 $\text{SiH}_4/\text{He}=10^{-3}$ 、 $Q/S \sim 10^2/\text{sec}$ として第3表に示すガス流量比で各種 Si を含む薄膜を作製した結果、機械的、電気的特性に優れた Si 系薄膜を得ることができた。

第3表 ガス流量比と作製した薄膜

ガス	SiH_4 に対する比率	He に対する比率	作製した薄膜
NH_3	$\text{NH}_3/\text{SiH}_4=1$	$\text{NH}_3/\text{He}=10^{-3}$	} a-SiN
N_2	$\text{N}_2/\text{SiH}_4=1$	$\text{N}_2/\text{He}=10^{-3}$	
CH_4	$\text{CH}_4/\text{SiH}_4=1$	$\text{CH}_4/\text{He}=10^{-3}$	} a-SiC
C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{SiH}_4=0.5$	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{He}=5 \times 10^{-4}$	
C_2H_2	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{SiH}_4=0.5$	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{He}=5 \times 10^{-4}$	
N_2O	$\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4=0.1$	$\text{N}_2\text{O}/\text{He}=10^{-4}$	} a-SiO
O_2	$\text{O}_2/\text{SiH}_4=0.1$	$\text{O}_2/\text{He}=10^{-4}$	

ガス	SiH ₄ に対する比率	Heに対する比率	作製した薄膜
GeH ₄	GeH ₄ /SiH ₄ =0.1	GeH ₄ /He=10 ⁻⁴	a-SiGe
H ₂	H ₂ /SiH ₄ =10	H ₂ /He=10 ⁻²	a-Si
PH ₃	PH ₃ /SiH ₄ =10 ⁻³	PH ₃ /He=10 ⁻⁶	n型a-Si
B ₂ H ₆	B ₂ H ₆ /SiH ₄ =10 ⁻³	B ₂ H ₆ /He=10 ⁻⁶	p型a-Si

(シ) 比較例

比較のため、第2図に示す装置を使って、a-Si薄膜を作ることを試みた。

第2図のものに加えて、高抵抗体（石英ガラス $r > 10^{17} \Omega \text{cm}$ ）を電極に貼り付けてある。

ガスの流れは上から下へ向かう。

条件は実施例I～IIIと同じで、

基板温度 T_s	250℃
圧力 P	大気圧
RFパワー	30W
RF周波数	13.56MHz
電極面積	40mm×40mm
試料基板	ガラス
	透明導電膜

このような条件は共通にし、試料と高抵抗体との距離 g 、SiH₄/He比率、流量 Q を様々に変えてa-Si薄膜を作らうとした。

グロー放電が起こる場合と、起こらない場合があった。たとえグロー放電が起こっても、プラズマの周囲にa-Siのダストができただけである。

試料基板の上に薄膜形成が起こらなかった。

(ス) 薄膜特性

実施例Iで作ったa-Si薄膜特性を調べた。

バンドギャップ	$E_g = 1.89 \text{ eV}$
光電導度	$\Delta \sigma_{ph} = 1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$
暗電導度	$\sigma_d = 5 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$

であった。バンドギャップは、可視光域の透過率を測定し、測定値をタウクプロットすることにより算出した値である。

光電導度は、AM1.5 100mW/cm²の光源を使用して測定した値である。

$\Delta \sigma_{ph}$ と σ_d の比が大きいほど、太陽電池の材料としては有望である。

従来の低圧プラズマCVD法によるa-Si膜とほぼ同じ光電導度 $\Delta \sigma_{ph}$ が得られている。

実施例Iと同じ条件で、透明導電膜付きのガラス基板にa-Si薄膜を付けた。透明導電膜(SnO₂にも、同様にa-Si薄膜が付いた。

前述のガラス基板上、透明導電膜付きガラス基板上にa-Siを成膜させたものについてESCA分析を行った。

第5図、第6図にこれを示す。

99eVの近傍にピークが現れている。これはSiの2p電子

からの信号である。

これにより、ガラス基板上にも、透明導電膜の上にも、a-Siの薄膜形成が可能であるということが分かる。

(ス) 効果

本発明によれば、大気圧近傍の圧力で、プラズマCVD法により、a-Si、SiN薄膜などのSi系薄膜を形成することができる。

大気圧近傍であるので、真空チャンバや、真空排気装置を必要としない。

広い面積の成膜を必要とする太陽電池のa-Si膜の作製に於いて、設備に要するコストを大幅に低減することができる。

また、圧力が高いので、低圧プラズマCVDに比べて、成膜速度を速くすることができる。

なお、放電空間の体積 S というのは、電極の面積 A と、高抵抗体4と試料基板6の距離 g とをかけたものである。つまり、

$$S = Ag$$

である。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の薄膜形成法に用いられる装置の概略断面図。

第2図は特開昭63-50478号で開示された薄膜形成装置の断面図。

第3図は本発明の方法に於いて、SiH₄/Heの比率を変えた時のグロー放電の状態を示す図。

第4図は本発明の方法に於いて試料基板側（接地側）の抵抗率の違いによる放電の状態の違いを示す図。

第5図は本発明の方法によりa-Si膜をガラス基板上に形成したもののESCA分析結果を示す図。

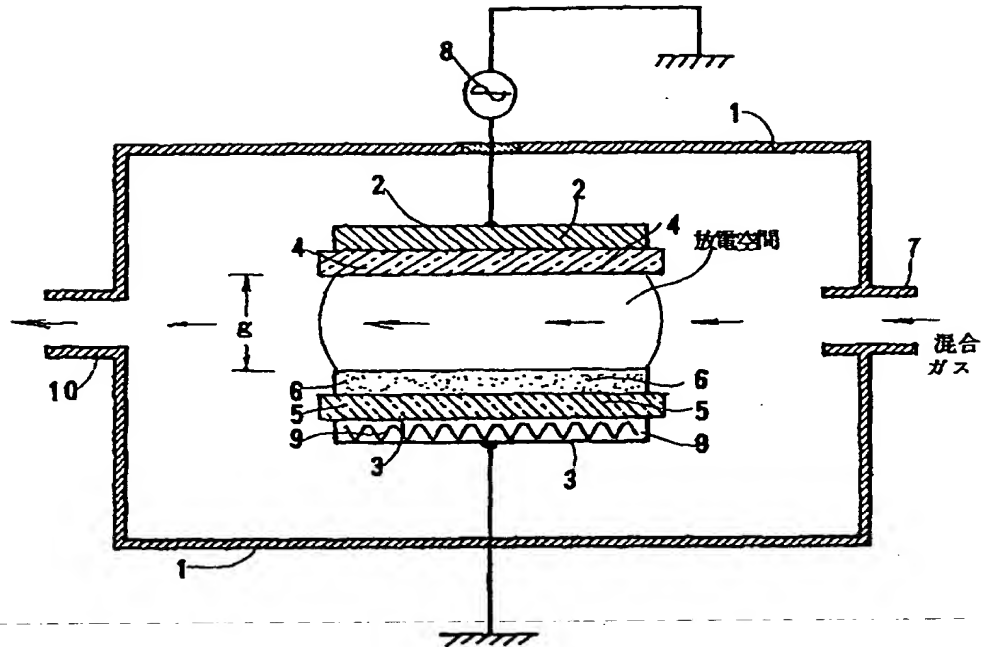
第6図は本発明の方法によりa-Si膜をガラス基板上の透明導電膜の上に形成したもののESCA分析結果を示す図。

- 1 ……成膜室
- 2 ……非接地電極
- 3 ……接地電極
- 4 ……高抵抗体
- 5 ……高抵抗体
- 6 ……試料基板
- 7 ……ノズル
- 8 ……高周波電源

9……ヒータ

10……ガス排出口

【第1図】



【第3図】

プラズマ状態の SiH_4/He 比率依存性 ($Q/S = 10^1/\text{sec}$)

SiH_4/He	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
放電状態 (プラズマ状態)					
					放電せず

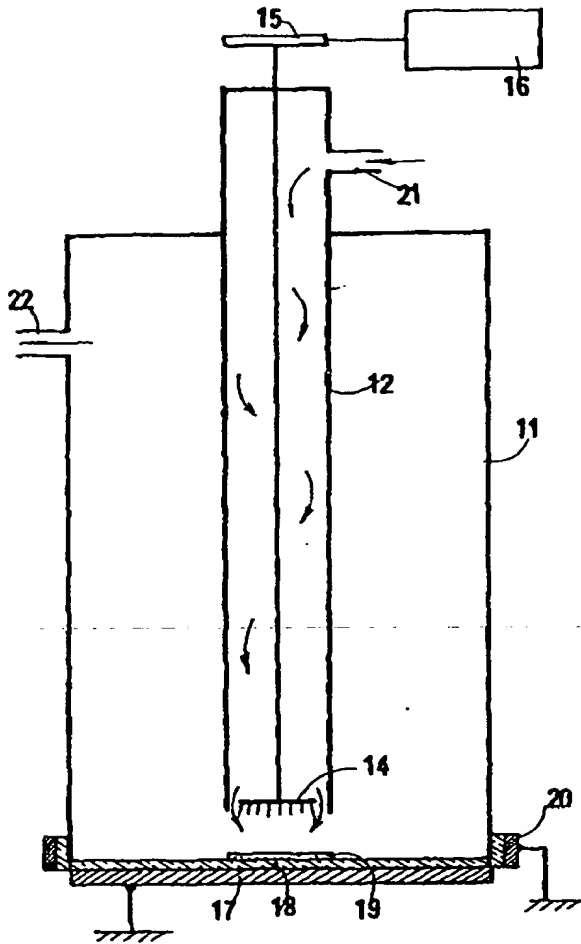
【第4図】

プラズマ状態の試料基板側抵抗率依存性
($\text{SiH}_4/\text{He} = 10^{-3}$ $Q/S = 10^1$)

材 質	石英ガラス	ソーダガラス	c-Si
抵 抗 率 Ωcm	$> 10^{18}$	$\sim 10^7$	$< 10^4$
放電状態 (プラズマ状態)			
	石英	ソーダガラス	c-Si

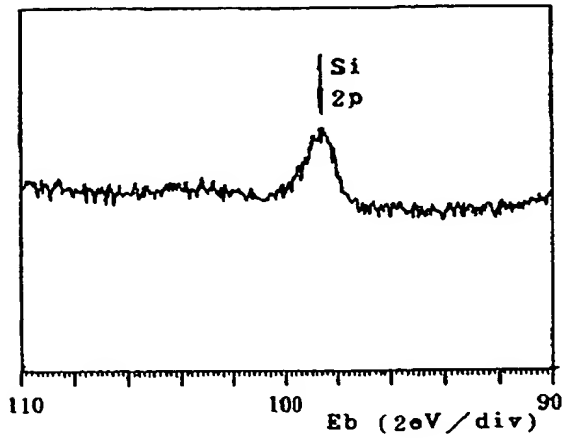
【第2図】

特開昭63-50478号の装置



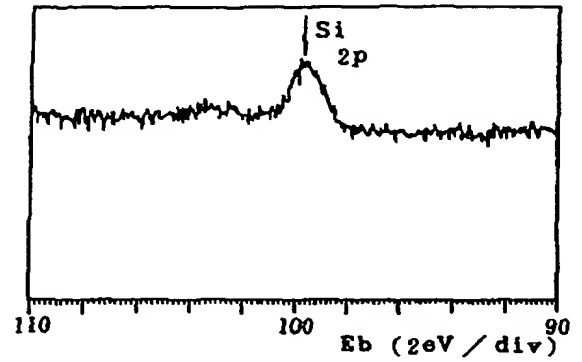
【第6図】

透明導電膜上 a-Si 膜の ESCA スペクトル



【第5図】

ガラス基板上的 a-Si 膜の ESCA スペクトル



フロントページの続き

(72) 発明者 富川 唯司
兵庫県伊丹市昆陽北 1 丁目 1 番 1 号 住
友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 藤田 順彦
兵庫県伊丹市昆陽北 1 丁目 1 番 1 号 住
友電気工業株式会社伊丹製作所内

(56) 参考文献 特開 昭 63-50478 (J P, A)